

SEP 30 2004

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局(43) 国際公開日
2003年10月16日 (16.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号
WO 03/085060 A1

- (51) 国際特許分類⁷: C09J 133/00, 133/02, 133/04, 133/18, 7/02
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04311
- (22) 国際出願日: 2003年4月4日 (04.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語
- (26) 国際公開の言語: 日本語
- (30) 優先権データ:
特願2002-102851 2002年4月4日 (04.04.2002) JP
特願2002-272225 2002年9月18日 (18.09.2002) JP
特願2003-51471 2003年2月27日 (27.02.2003) JP
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 積水化学工業株式会社 (SEKISUI CHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒530-8565 大阪府 大阪市 北区西天満 2 丁目 4 番 4 号 Osaka (JP). 株式会社デンソー (DENSO CORPORATION) [JP/JP]; 〒448-8661 愛知県 刈谷市 昭和町 1 丁目 1 番地 Aichi (JP).
- (72) 発明者; および
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 加峯 哲治 (KAMINE, Tetsuji) [JP/JP]; 〒661-8564 兵庫県 尼崎市 潮江 5 丁目 8-6 積水化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 戸田 智基 (TODA, Tomoki) [JP/JP]; 〒661-8564 兵庫県 尼崎市 潮江 5 丁目 8-6 積水化学工業株式会社内 Hyogo (JP). 内山 一寿 (UCHIYAMA, Kazuhisa) [JP/JP]; 〒448-8661 愛知県 刈谷市 昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 伊藤 真弘 (ITO, Masahiro) [JP/JP]; 〒448-8661 愛知県 刈谷市 昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP). 岡本 泰志 (OKAMOTO, Yasushi) [JP/JP]; 〒448-8661 愛知県 刈谷市 昭和町 1 丁目 1 番地 株式会社デンソー内 Aichi (JP).
- (74) 代理人: 安富 康男 (YASUTOMI, Yasuo); 〒532-0011 大阪府 大阪市 淀川区西中島 5 丁目 4 番 20 号 中央ビル Osaka (JP).
- (81) 指定国 (国内): CN, KR, US.
- (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, SE, SI, SK, TR).
- 添付公開書類:
— 国際調査報告書
- 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

(54) Title: ACRYLIC PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE AND PRESSURE SENSITIVE ADHESIVE TAPE

(54) 発明の名称: アクリル系粘着剤及び粘着テープ

(57) Abstract: An acrylic pressure sensitive adhesive or pressure sensitive adhesive tape that is preferably employed in the bonding and fixing of members utilized in a closed space of vehicles, houses, etc. wherein odor is a problem or in an internal part of electronic equipment wherein volatile gas is a problem; and an air conditioner unit for vehicles comprising the same. The acrylic pressure sensitive adhesive is one exhibiting a volatile component concentration (A) of 500 ppm or less when heated at 90°C for 30 min, the volatile component concentration (A) calculated by the formula: Volatile component concentration A (ppm) = [Amount of volatile component X (μg)] / [Weight of pressure sensitive adhesive before heating Z (g)] (1) wherein the amount of volatile component X is the amount in terms of toluene.

(57) 要約: 本発明は、車両、住宅内等の臭気が問題となる閉空間や、揮発性ガスが問題となるような電子機器内部に利用される部材の接着固定に好ましく用いられるアクリル系粘着剤、粘着テープ及びこれを用いてなる車両用エアコンディショナーユニットを提供することを目的とする。本発明は、90℃、30分間加熱したときに、下記式(1)により算出される揮発成分濃度Aが500ppm以下であるアクリル系粘着剤である。揮発成分濃度A(ppm) = 揮発成分量X(μg) / 加熱前の粘着剤重量Z(g) (1) ただし、式(1)中、揮発成分量Xはトルエン換算量を表す。

WO 03/085060 A1

明細書

アクリル系粘着剤及び粘着テープ

技術分野

- 5 本発明は、車両、住宅内等の臭気が問題となる閉空間や、揮発性ガスが問題となるような電子機器内部に利用される部材の接着固定に好ましく用いられるアクリル系粘着剤、粘着テープ及びこれを用いてなる車両用エアコンディショナーユニットに関する。

10 背景技術

- 部材を接着固定するために両面テープは、車両や住宅内、更には電子機器の内部等においても広く用いられている。しかし、近年、これらの粘着テープの使用についていくつかの問題点が挙げられている。例えば、自動車内部のガラスに高沸点揮発性成分に起因する曇りが生じたり、電子機器内部に使用される部材においても、高沸点揮発成分や不純物による電子機器の動作不良が生じたりする等の問題が挙げられている。従って、自動車等の車両や住宅、電子機器内部等の閉空間内で用いられる粘着テープには、低臭性であることとともに、環境負荷物質である揮発性ガス総量の低いことが強く求められている。

- これに対して、日本では、住宅分野において、シックハウス対策としてこれまでの個別の室内揮発性有機化合物の低減だけではなく、揮発性有機化合物の総量を低減する指針が、厚生省や労働省より出されている。また、ドイツ自動車工業会（VDA）では、自動車内部に用いられる部材の臭いの評価法をVDA 270で定めており、揮発性成分の評価法としてDVA 277、VDA 278を定めている。更に、ドイツ工業会では、部材より発生する揮発成分によるくもりの挙動を判定するために、ドイツ工業規格第75201号を定めている。このように特定の揮発性物質の低減のみならず、様々な揮発性物質の低減が各分野で求められている。

一般的な粘着テープより発生する揮発性ガスの原因としては、残留溶剤、残存モノマー、残存重合開始剤、粘着物性の改善に用いられる粘着付与剤等が挙げら

れる。同様に臭気の原因としては、揮発性ガスが挙げられる。

特開平 6-122859 号公報には、分子量が大きく、飽和蒸気圧が低いモノマーを重合することにより、残留モノマーの少ない粘着剤を得る方法が開示されている。また、特開平 2-115291 号公報には、臭気を低減するために、特定のアクリルモノマーを重合したアクリル系ポリマーを用いた粘着剤が開示されている。一方、特開 2002-69411 号公報には、揮発成分低減のために、特定量のアゾ系重合開始剤を用いて、特定の反応温度に設定、溶液重合することにより、残留開始剤や未反応モノマー等の揮発成分が少ない高純度のアクリル系重合体を高い重合率で生成し、これより得られる粘着剤を用いた粘着テープの製造方法が開示されている。特開平 2002-309210 号公報では、ブロック共重合により得られる低いガス放出レベルの粘着テープが開示されている。更に、特開平 11-315260 号公報では、防曇り性粘着テープとして、ホットメルト系の粘着テープの製造方法が開示されている。

しかしながら、これらの粘着テープの場合においても、住宅、車両、電子機器内部等の密閉空間で用いた場合には、単に特定の揮発成分を低減するというだけでは、人が臭気として感知しなくなるレベルには至っていないという問題があった。また、粘着付与剤を加えた場合の高沸点揮発成分についての考慮がなされておらず、粘着付与剤を用いる一般的な粘着剤については、従来技術では充分効果が挙げられてはいなかった。

20

発明の要約

本発明の目的は、車両、住宅内等の臭気が問題となる閉空間や、揮発性ガスが問題となるような電子機器内部に利用される部材の接着固定に好ましく用いられるアクリル系粘着剤、粘着テープ及びこれを用いてなる車両用エアコンディショナーユニットを提供することである。

25

本発明 1 は、90℃、30 分間加熱したときに、下記式 (1) により算出される揮発成分濃度 A が 500 ppm 以下であるアクリル系粘着剤である。

揮発成分濃度 A (ppm)

$$= \text{揮発成分量 } X (\mu g) / \text{加熱前の粘着剤重量 } Z (g) \quad (1)$$

ただし、式（１）中、揮発成分量 X はトルエン換算量を表す。

本発明２は、 120°C 、 30 分間加熱したときに、下記式（２）により算出される揮発成分濃度 B が 600 ppm 以下であるアクリル系粘着剤である。

揮発成分濃度 B （ ppm ）

$$5 \quad = \text{揮発成分量 } Y \text{ (}\mu\text{g)} / \text{加熱前の粘着剤重量 } Z \text{ (g)} \quad (2)$$

ただし、式（２）中、揮発成分量 Y は n -ヘキサデカン換算量を表す。

本発明のアクリル系粘着剤は、分子量 600 以下の成分の含有量が 13 重量％以下である粘着付与剤を含有することが好ましい。

10 本発明３は、本発明１又は本発明２のアクリル系粘着剤からなる粘着層を有する粘着テープであって、 90°C 、 30 分間加熱したときに、下記式（３）により算出される揮発成分濃度 C が 300 ppm 以下である粘着テープである。

揮発成分濃度 C （ ppm ）

$$= \text{揮発成分量 } P \text{ (}\mu\text{g)} / \text{加熱前の粘着テープ重量 } R \text{ (g)} \quad (3)$$

ただし、式（３）中、揮発成分量 P はトルエン換算量を表す。

15 本発明４は、本発明１又は本発明２のアクリル系粘着剤からなる粘着層を有する粘着テープであって、 120°C 、 30 分間加熱したときに、下記式（４）により算出される揮発成分濃度 D が 400 ppm 以下である粘着テープである。

揮発成分濃度 D （ ppm ）

$$= \text{揮発成分量 } Q \text{ (}\mu\text{g)} / \text{加熱前の粘着テープ重量 } R \text{ (g)} \quad (4)$$

20 ただし、式（４）中、揮発成分量 Q は n -ヘキサデカン換算量を表す。

本発明３又は本発明４の粘着テープを用いてなる車両用エアコンディショナーユニットもまた、本発明の１つである。

発明の詳細な開示

25 以下に本発明を詳述する。

本発明１は、 90°C 、 30 分間加熱したときに、下記式（１）により算出される揮発成分濃度 A が 500 ppm 以下であるアクリル系粘着剤である。

揮発成分濃度 A （ ppm ）

$$= \text{揮発成分量 } X \text{ (}\mu\text{g)} / \text{加熱前の粘着剤重量 } Z \text{ (g)} \quad (1)$$

ただし、式（１）中、揮発成分量 X はトルエン換算量を表す。

この条件下において得られる揮発成分濃度 A が 500 ppm 以下であると、車両や住宅内等の閉空間において用いられても臭気等が問題になることがない。

- 上記揮発成分量 X は、例えば、熱脱着装置（例えば、パーキンエルマー社製「ATD-400」等）を用い、秤量したアクリル系粘着剤を 90°C で30分間加熱した際に放出された揮発成分量を、GC-MS装置（例えば、日本電子社製「Automass II-15」等）を用いることにより測定することができる。即ち、例えば、サンプルチューブ（内径約 5 mm 、長さ約 10 cm ）に約 20 mg の精秤したアクリル系粘着剤を入れて、 90°C に加熱保持しながらヘリウムガスを 1.5 mL/min で30分間流して得られた揮発成分を熱脱着装置に内蔵されたトラップチューブに捕集して濃縮した後、トラップチューブを 280°C で10分間加熱し、GC-MSに導入する。GC-MS測定には無極性のキャピラリーカラム（アジレントテクノロジー社製、HP-1； $0.32\text{ mm}\times 60\text{ m}\times 0.25\text{ }\mu\text{m}$ ）を使用し、カラムの温度は 40°C で4分維持した後、毎分 5°C の昇温速度で 100°C まで昇温し、しかる後、毎分 10°C の昇温速度で 320°C まで昇温した後、 320°C の状態では3分保持する。MS測定範囲は $30\sim 400\text{ amu}$ 、He流量は 1.5 mL/min 、イオン化電圧は 70 eV 、イオン源は 230°C 、インターフェイスは 250°C 、トランスファーラインは 225°C とする。揮発成分量は得られたピーク面積を、トルエンにより作成した絶対検量線に基づいて重量換算することにより算出することができる。

本発明1のアクリル系粘着剤においては、上記測定条件により検出される残存重合開始剤総量が 30 ppm 以下であり、総残留アクリル系モノマー量が 50 ppm 以下であり、保持時間30分以上の揮発成分量が 50 ppm 以下であることが好ましい。このような場合には、臭気が更に低減する。

- 本発明2は、 120°C 、30分間加熱したときに、下記式（2）により算出される揮発成分濃度 B が 600 ppm 以下であるアクリル系粘着剤である。

揮発成分濃度 $B\text{ (ppm)}$

$$= \text{揮発成分量 } Y\text{ (}\mu\text{g)} / \text{加熱前の粘着剤重量 } Z\text{ (g)} \quad (2)$$

ただし、式(2)中、揮発成分量Yはn-ヘキサデカン換算量を表す。

この条件下において検出される揮発成分濃度Bが600ppm以下であると、臭気の問題がないのはもちろんのこと、高沸点の揮発成分総量が少ないことから、くもりの問題がなく、また電子機器内部において使用されても問題になることが

5 ない。

上記揮発成分量Yは、例えば、本発明1のアクリル系粘着剤の場合と同様の方法により測定することができる。ただし、GC-MS測定において、カラムの温度を50℃で2分維持した後、毎分25℃で160℃まで昇温した後、毎分10℃の昇温速度で300℃まで昇温し20分保持し、得られたピーク面積を、n-ヘキサデカンにより作成した絶対検量線に基づいて重量換算して算出する。

10

本発明のアクリル系粘着剤は、アクリル系ポリマーを主成分とする。上記アクリル系ポリマーとしては特に限定されないが、例えば、(メタ)アクリル酸エステルモノマーの単独重合体、又は、(メタ)アクリル酸エステルモノマーとこれと共重合可能な他のビニルモノマーとの共重合体であることが好ましい。

15 上記(メタ)アクリル酸エステルモノマーとしては、アルキル基の炭素数が4～12の1級又は2級アルコールと、アクリル酸又はメタクリル酸とのエステルが好適に用いられる。

。上記(メタ)アクリル酸エステルモノマーと共重合可能な他のビニルモノマーは、アクリル系ポリマーを改質して凝集力を高めるために用いられるものであり、
20 例えば、それ自体のガラス転移点(T_g)が高く得られるポリマーのT_gを上昇させるもの、分子内に含有する官能基と外部架橋剤との架橋反応によりポリマー同士の網目形成に寄与するもの等が用いられる。

得られるポリマーのT_gを上昇させる上記ビニルモノマーとしては、例えば、スチレン、アクリロニトリル、メチルメタクリレート、(メタ)アクリル酸シクロヘキシル、(メタ)アクリル酸ベンジル、N-フェニルマレイミド、N-シクロヘキシルマレイミド、N-ビニルピロリドン等が挙げられる。また、分子内に含有する官能基と外部架橋剤との架橋反応によりポリマー同士の網目形成に寄与するビニルモノマーとしては、例えば、アクリル酸、メタクリル酸、クロトン酸、

25

マレイン酸、イタコン酸、無水マレイン酸等のカルボキシル基含有モノマー；2-ヒドロキシエチル（メタ）アクリレート、n-メチロールアクリルアミド等の水酸基含有モノマー；グリシジルアクリレート、アリルグリシジルエーテル等のエポキシ基含有モノマー等が挙げられる。

- 5 上記アクリル系ポリマーが（メタ）アクリル酸エステルモノマーとこれと共重合可能な他のビニルモノマーとの共重合体である場合には、（メタ）アクリル酸エステルモノマーの含有量は、モノマー組成中の70重量%以上を占めることが好ましい。また、ビニルモノマーが得られるポリマーのTgを上昇させるものである場合には、このようなビニルモノマーの含有量は30重量%以下であることが好ましい。また、ビニルモノマーが分子内に含有する官能基と外部架橋剤との架橋反応によりポリマー同士の網目形成に寄与するものである場合には、このよ
- 10 うなビニルモノマーの含有量は官能基含有モノマーの量は0.1～10重量%であることが好ましく、0.05～5重量%であることがより好ましい。

- 上記アクリル系ポリマーは、上記（メタ）アクリル酸エステルモノマーを重合
- 15 する方法、又は、上記（メタ）アクリル酸エステルモノマーとこれと共重合可能なビニルモノマーとの混合物を共重合することにより得られる。重合方法としては特に限定されず、例えば、溶液重合（沸点重合、沸点未満重合）、乳化重合、懸濁重合、塊状重合、リビング重合等の公知の重合方法を用いることができる。なかでも、界面活性剤や分散剤等を使用しない溶液重合が好ましい。

- 20 上記アクリル系ポリマーを重合する際に用いる重合開始剤としては特に限定されず、例えば、パーオキサイド系重合開始剤、アゾ系重合開始剤等が挙げられる。上記重合開始剤としては、得られるアクリル系ポリマー中に重合開始剤やその残渣が揮発成分残存しないように、10時間半減期が80℃以下であるものが好ましい。これらの重合開始剤は、単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

- 25 上記パーオキサイド系重合開始剤としては特に限定されず、例えば、パーオキシカーボネート、ケトンパーオキサイド、パーオキシケタール、ハイドロパーオキサイド、ジアルキルパーオキサイド、ジアシルパーオキサイド（ラウロイルパーオキサイド、ベンゾイルパーオキサイド、3,5,5-トリメチルヘキサノイ

ルパーオキサイド)、パーオキシエステル等の有機過酸化物が挙げられる。なかでも、パーオキシエステルの酸残基の炭素数が8以上、アルコール残基の炭素数が6以下のパーオキシエステルが、得られるアクリル系ポリマーの臭気低減の点で好適である。このようなパーオキシエステルとしては、例えば、
5 パーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシ-3, 5, 5-トリメチルヘキサノエート、*t*-ブチルパーオキシラウレート等が挙げられる。

また、アシル基の炭素数が8以上の脂肪族であるジアシルパーオキサイドも、得られるアクリル系ポリマーの臭気低減の点で好適である。このようなジアシル
10 パーオキサイドとしては、例えば、ラウロイルパーオキサイド、3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド、オクタノイルパーオキサイド、ステアロイルパーオキサイド等が挙げられる。

上記アゾ系重合開始剤としては特に限定されず、例えば、2, 2'-アゾビスイソブチロニトリル、2, 2'-アゾビス(2-メチルブチロニトリル)、2,
15 2'-アゾビス(2, 4-ジメチルバレロニトリル)、2, 2'-アゾビスイソ酪酸ジメチル等のアゾ化合物等が挙げられる。

上記アクリル系ポリマーを重合する場合には、特に、重合開始剤やその残渣が揮発成分として反応溶液中に残存しないように、重合開始剤として10時間半減
20 温度が80℃以下であるものを選択し、かつ、重合条件として10時間半減温度より高い反応温度に保ち、できる限り長時間反応を行うことが好ましい。更に、重合後の残存重合開始剤を低減し、かつ、反応を速やかに完全に進行させるために、重合終期での重合温度Tを下記式(5)の条件の範囲にし、この重合温度を長時間保つことが好ましい。

$$t_{1/2} + 25 \geq T \geq t_{1/2} + 5 \quad (5)$$

$t_{1/2}$: 10時間半減期温度

25

上記アクリル系ポリマーとしては、重合後の反応液中に残存している未反応モノマー、未反応重合開始剤又は他の不純物が少ないほど好ましく、重合時又は重合終了後、必要に応じて未反応モノマー、未反応重合開始剤、他の不純物を除去

する操作を施すことが好ましい。

上記重合段階で残存モノマーを低減する具体的な手段としては、例えば、重合終期に、還流溶媒中の残存モノマーを分離・除去する方法；アクリル系モノマーや改質ビニルモノマーと反応し揮発除去され易い低沸点のスクャベンジャーモノ

5 マーを重合終期に添加する方法が挙げられる。

上記重合系から残存モノマーを除去する方法としては、例えば、重合溶媒の還流液を新鮮な溶媒で置換する方法；重合率が95%以上、好ましくは98%以上になった時点で、酢酸ビニル、ビニルブチルエーテル、アクリル酸メチル、スチレン等の比較的低沸点のスクャベンジャーモノマーを添加し、スクャベンジャー
10 と共に除去する方法；重合終了時に、アクリル系ポリマーに対する貧溶媒、例えば、メタノール、エタノール、n-ヘキサン、n-ヘプタン等の低沸点溶媒を用いてアクリル系ポリマーを洗浄する方法等が挙げられる。これらの方法は単独で用いてもよく、2種以上を併用してもよい。

本発明のアクリル系粘着剤は、粘着物性の改善を目的として粘着付与剤を含有
15 してもよい。この場合、上記粘着付与剤は、分子量600以下の成分の含有量が13重量%以下であることが好ましい。このような粘着付与剤を用いれば、粘着物性を損なうことなく粘着付与剤より発生する揮発成分を低く抑え、粘着物性を改善し、かつ、臭気を低くしたアクリル系粘着剤を得ることができる。また、得られるアクリル系粘着剤を120℃、30分間加熱したときに放出される揮発成分
20 のn-ヘキサデカン換算量が600ppm以下に抑えることができ、乾燥で除去が困難な高沸点成分である保持時間30分以上の揮発成分量を50ppm以下にすることが可能となる。なお、上記粘着付与剤の分子量及びその含有量はGPCにより測定し、ポリスチレン換算値及び面積比により算出できる。

上記粘着付与剤としては、例えば、ロジン樹脂、ロジン変性フェノール樹脂、
25 不均化ロジンエステル樹脂類、重合ロジンエステル、水添ロジン樹脂、水添ロジンエステル樹脂類、テルペンフェノール樹脂類、クマロンインデン樹脂、アルキルフェノール樹脂、石油樹脂類等が挙げられる。なかでも、ロジン樹脂、重合ロジン樹脂、石油樹脂類に位置する脂環族飽和炭化水素樹脂等は、低分子量成分を

除去可能であることから好適である。

- 上記粘着付与剤から分子量 600 以下の成分を除去する方法としては、例えば、粘着付与剤を軟化点以上に加熱溶解する方法、水蒸気を吹き込む方法等が挙げられる。粘着付与剤を加熱溶解する場合には、空気中の酸素との酸化反応を防ぐために、窒素、ヘリウム等の不活性ガス中で加熱することが好ましい。また、加熱時間は、加熱による粘着付与剤の分解を避けるために 1～5 時間程度が好ましい。水蒸気を吹き込む場合には、粘着付与剤を加熱溶解後に 1～50 kPa 程度に減圧してから水蒸気を吹き込むと、揮発性成分の低減、臭気の低減が達成される。水蒸気を吹き込む時間としては、1～5 時間程度が好ましい。1 時間未満であると、大きな揮発性ガスの低減と、それに伴う臭気の低減効果が少なく、5 時間以上処理しても処理効果はあまり変わらない。

上記粘着付与剤の含有量としては特に限定されないが、アクリル系ポリマーに対し 0.1～35 重量%であることが好ましい。

- 本発明のアクリル系粘着剤は、架橋剤を含有してもよい。架橋剤を含有することにより、アクリル系ポリマー又は粘着付与剤中に導入された官能基と反応し、ポリマー同士、又は、ポリマーと粘着付与剤の架橋構造が形成され凝集力が高められる。上記架橋剤としては特に限定されず、例えば、イソシアネート系架橋剤、アジリジン系架橋剤、エポキシ系架橋剤、金属キレート型架橋剤等が挙げられる。

- 本発明のアクリル系粘着剤は、必要に応じて、可塑剤、乳化剤、軟化剤、充填剤、顔料、染料等の添加剤を含有してもよい。これらも同様に適宜揮発成分を可能な限り除去していることが好ましい。

- 本発明のアクリル系粘着剤は、粘着テープの粘着層として好適である。本発明のアクリル系粘着剤からなる粘着層を有する粘着テープは、車両、住宅内等の臭気が問題となる閉空間や、揮発性ガスが問題となるような電子機器内部に利用される部材の接着固定に好ましく用いることができる。

本発明 3 は、本発明 1 又は本発明 2 のアクリル系粘着剤からなる粘着層を有する粘着テープであって、90℃、30 分間加熱したときに、下記式 (3) により算出される揮発成分濃度 C が 300 ppm 以下である粘着テープである。

揮発成分濃度 C (ppm)

$$= \text{揮発成分量 } P (\mu\text{g}) / \text{加熱前の粘着テープ重量 } R (\text{g}) \quad (3)$$

ただし、式 (3) 中、揮発成分量 P はトルエン換算量を表す。

- 5 本発明 4 は、本発明 1 又は本発明 2 のアクリル系粘着剤からなる粘着層を有する粘着テープであって、 120°C 、30 分間加熱したときに、下記式 (4) により算出される揮発成分濃度 D が 400 ppm 以下である粘着テープのである。

揮発成分濃度 D (ppm)

$$= \text{揮発成分量 } Q (\mu\text{g}) / \text{加熱前の粘着テープ重量 } R (\text{g}) \quad (4)$$

- 10 ただし、式 (4) 中、揮発成分量 Q は n -ヘキサデカン換算量を表す。

上記揮発成分量 P 又は揮発成分量 Q は、例えば、本発明 1 又は本発明 2 のアクリル系粘着剤の場合と同様の方法により測定することができる。

- 15 本発明の粘着テープは、本発明のアクリル系粘着剤からなる粘着層のみから構成されていてもよいし、基材の片面又は両面に上記粘着剤層が積層されているものであってもよい。

- 上記基材としては特に限定されず、例えば、紙、不織布やポリエステル、ポリオレフィン、ポリウレタン、ポリクロロプレン、塩化ビニル樹脂、アクリル樹脂等からなるシート状成形体が挙げられる。また、上記基材としては、発泡処理を行ったものを用いてもよい。これらの基材も、低臭性を果たすために、予め精製
20 された材料により構成され、又は、揮発成分の除去をされていることが好ましい。

本発明の粘着テープの製造方法としては特に限定されず、従来公知の方法を用いることができる。例えば、基材上に直接粘着剤層を形成する方法；離型処理された工程紙上にいったん粘着剤層を形成し、工程紙上の粘着剤を基材に転写する方法等が挙げられる。

- 25 上記粘着剤層を形成する方法としては、例えば、本発明のアクリル系粘着剤を基材又は工程紙上に所定の厚さで塗布した後に、溶剤を乾燥させる方法が挙げられる。溶剤を乾燥させる際には、基材や工程紙が発泡しない範囲内においてできるだけ乾燥温度を高める方法、乾燥炉内における滞留時間を長くする方法、乾燥

炉内を負圧に設定する方法、乾燥風量を大きくする方法等を行うことにより、本発明の粘着テープに残留する揮発成分量を更に低減することができる。これらの方法は、適宜選択して用いられ、組み合わせて用いられてもよい。また、本発明の粘着テープを養生保管する際においても、養生温度の調節、養生雰囲気の減圧等により、揮発成分を減少させ、発生する揮発成分量及びその臭気を低減することができる。

本発明の粘着テープを用いれば、粘着テープに起因する電子機器に影響を及ぼす揮発性ガスの発生が生じにくく、また、粘着テープに起因する臭気の発生もまた生じにくい接着構造物を得ることができる。なかでも、狭い空間で臭気が問題となる自動車内装関係の用途には好適であり、特に本発明の粘着テープを用いてなる車両用エアコンディショナーユニットは、従来の粘着テープを用いてなるものと比較して、著しく臭気が低減されている。

本発明 3 又は本発明 4 の粘着テープを用いてなる車両用エアコンディショナーユニットもまた、本発明の 1 つである。

15 発明を実施するための最良の形態

以下に実施例を掲げて本発明を更に詳しく説明するが、本発明はこれら実施例のみに限定されるものではない。

20 (実施例 1)

温度計、攪拌機、冷却管、滴下漏斗及び窒素ガス導入管を備えた反応器にて、
n-ブチルアクリレート 70 g、2-エチルヘキシルアクリレート 27 g、アクリル酸 3 g、及び、2-ヒドロキシエチルメタクリレート 0.5 g からなるモノマー混合物を酢酸エチル 83 g に溶解し、還流点において、重合開始剤としてラウロイルパーオキサイド (10 時間半減期: 62℃) 4 mmol を重合開始時～
25 4 時間に適宜加え、アクリルモノマーを重合させた。4 時間後、更に重合開始剤 2 mmol を 4～6 時間に適宜を加え残留モノマーを低減した後、更なる残留モノマー低減、及び残留開始剤低減の為、10 時間反応させた (重合終期)。得ら

れた溶液を冷却し、アクリル系ポリマー溶液を得た。

得られたアクリル系ポリマー溶液 100 g に対し、官能性イソシアネート系架橋剤（日本ポリウレタン社製（コロネート L（有効成分 55%）） 1.5 g を均一に混合して、アクリル系粘着剤を得た。

- 5 得られたアクリル系粘着剤を厚み 50 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルムからなるセパレータの片面に、乾燥後の厚みが 60 μ m になるように塗布し、120℃で5分溶剤を完全に乾燥除去し、粘着テープを作製した。

（実施例 2）

- 10 重合開始剤を、*t*-ヘキシルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（10時間半減期：70℃）としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、アクリル系粘着剤及び粘着テープを作製した。

（実施例 3）

- 15 重合開始剤を、*t*-ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエートとしたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、アクリル系粘着剤及び粘着テープを作製した。

（実施例 4）

- 20 反応 10 時間後に、酢酸ビニルモノマーを 5 g 投入したこと以外は、実施例 3 と同様の方法により、アクリル系粘着剤及び粘着テープを作製した。

（比較例 1）

- 25 重合開始剤を、ベンゾイルパーオキサイド（10時間半減期 74℃）としたこと以外は実施例 1 と同様の方法により、アクリル系粘着剤及び粘着テープを作製した。

（実施例 5）

実施例 4 と同様の方法により得られたアクリル系ポリマー 100 g に、分子量 600 以下の成分量が 9.4 重量%である粘着付与剤を 25 g 加え、均一になるように攪拌した後、イソシアネート系架橋剤（日本ポリウレタン社製、商品名「コロネート L」、有効成分 55%）1.5 部を加え均一になるよう再度攪拌して

5 アクリル系粘着剤を得た。

得られたアクリル系粘着剤を厚み 50 μ m のポリエチレンテレフタレートフィルムからなるセパレータの片面に、乾燥後の厚みが 60 μ m になるように塗布し、120℃で5分乾燥し、粘着テープを作製した。

10 （比較例 2）

分子量 600 以下の成分量が 15.6 重量%である粘着付与剤を 25 g 加えた以外は、実施例 5 と同様の方法により、アクリル系粘着剤及び粘着テープを作製した。

15 （実施例 6）

重合開始剤として t -ブチルパーオキシ-2-エチルヘキサノエート（10時間半減期 70℃）4 mmol を重合開始時～4 時間の間に適宜加え、4 時間後に更に 3, 5, 5-トリメチルヘキサノイルパーオキサイド 2 mmol を適宜加え、残留モノマーを低減したこと以外は実施例 4 と同様の方法により、アクリル系粘

20 着剤及び粘着テープを作製した。

（実施例 7）

アクリル系ポリマーとして実施例 6 で調製したものをを用いた以外は実施例 5 と同様の方法により、アクリル系粘着剤及び粘着テープを作製した。

25

実施例 1～7 及び比較例 1、2 で作製したアクリル系粘着剤及び粘着テープについて、以下の方法により臭気性、くもり、揮発成分濃度及び物性を評価した。結果を表 1 に示した。

(臭気性の評価)

VDA 270に準じて評価を行った。評価は1 Lのガラス瓶中に50 cm²の粘着テープを封入し、40℃の雰囲気下で24時間経過後、取り出してすぐにその臭気性を下記の6点法で評価した。なお、官能評価に際しては3人以上のパネラが、それぞれ粘着テープを下記5点法で評価、その平均値を求めた。

- 1 : 知覚出来ない
- 2 : 知覚出来るが、不快ではない
- 3 : はっきりと知覚出来るが、それほど不快ではない
- 10 4 : 不快
- 5 : とても不快
- 6 : 我慢出来ない

(くもりの評価)

15 内容量100 mlのガラス瓶中に約20 gの粘着テープを入れ、ガラス板で蓋をし、120℃で24時間加熱し、ガラス板の変化を目視により評価した。なお、評価の判断基準は以下の通りである。

- : 変化無し。
- △ : 微量の曇りがある。
- 20 × : はっきりと確認出来る曇りがある。

(揮発成分濃度の測定)

熱脱着装置（パーキンエルマー社製「ATD-400」）を用い、秤量した粘着テープを90℃で30分間加熱したとき、及び、120℃で30分間加熱したときに放出された揮発成分量を、GC-MS装置（日本電子社製「Automa
25 s s I I - 15」）を用いることにより揮発成分量を測定し、上記式（3）又は（4）により揮発成分濃度を算出した。また、粘着剤の揮発成分濃度は、予め粘着テープにおける基材PETの重量の割合を求め、粘着テープ重量より基材重

量を差し引くことにより求めた粘着剤重量（粘着剤重量＝粘着テープ重量－基材PET重量）を用い、上記式（1）又は（2）により算出した。なお、PET基材については、測定に際し予め揮発成分がでないことを確認して行った。

GC-MS測定には無極性のキャピラリーカラム（アジレントテクノロジー社製「HP-1」；0.32mm×60m×0.25μm）を使用し、90℃で30分間加熱したときは、カラムの温度は40℃で4分維持した後、毎分5℃の昇温速度で100℃まで昇温し、毎分10℃の昇温速度で320℃まで昇温した後、320℃の状態では3分保持した。また、120℃で30分間加熱したときは、カラムの温度を50℃で2分維持した後、毎分25℃で160℃まで昇温した後、毎分10℃の昇温速度で300℃まで昇温し20分保持した。

MS測定範囲は30～400amu、He流量は1.5ml/min、イオン化電圧は70eV、イオン源は230℃、インターフェイスは250℃、トランスファーラインは225℃とした。揮発成分量は得られたピーク面積を、トルエン又はn-ヘキサデカンにより作成した絶対検量線に基づいて重量換算することにより算出した。

なお、同様の方法により、90℃で30分間加熱後の残存重合開始剤総量、総残留アクリル系モノマー量、保持時間30分以上の揮発成分量についても測定を行った。

20 （物性の評価）

得られた粘着テープの粘着力をJIS Z0237に準じて測定した。

表 1

	90℃30分後 (ppm)						120℃30分後 (ppm)		臭気	くもり	対SUS180℃ ピール粘着力 (N/25mm)
	粘着剤	粘着テープ					粘着剤	粘着テープ			
		揮発成分 濃度A	揮発成分 濃度C	保持時間30分 以上の成分量	残留重合 開始剤量	総残留 モノマー量					
実施例1	135	90	16	26	15	120	80	3.2	○	9.5	
実施例2	116	77	18	20	20	111	74	2.6	○	9.7	
実施例3	113	75	17	17	21	110	73	2.6	○	9.3	
実施例4	98	65	15	15	10	105	70	2.5	○	9.7	
実施例5	330	220	33	14	11	357	238	2.7	○	17.2	
実施例6	78	52	13	13	10	95	63	1.5	○	9.6	
実施例7	315	210	37	10	8	353	235	2.3	○	18.1	
比較例1	533	355	38	63	160	674	449	5.5	△	9.9	
比較例2	960	640	478	14	10	1575	1050	5.0	△	16.5	

産業上の利用可能性

- 本発明によれば、車両、住宅内等の臭気が問題となる閉空間や、揮発性ガスが問題となるような電子機器内部に利用される部材の接着固定に好ましく用いられる
- 5 5 るアクリル系粘着剤、粘着テープ及びこれを用いてなる車両用エアコンディショナーユニットを提供できる。

請求の範囲

1. 90℃、30分間加熱したときに、下記式(1)により算出される揮発成分濃度Aが500ppm以下であることを特徴とするアクリル系粘着剤。

5 揮発成分濃度A (ppm)

$$= \text{揮発成分量 } X (\mu\text{g}) / \text{加熱前の粘着剤重量 } Z (\text{g}) \quad (1)$$

ただし、式(1)中、揮発成分量Xはトルエン換算量を表す。

10 2. 120℃、30分間加熱したときに、下記式(2)により算出される揮発成分濃度Bが600ppm以下であることを特徴とするアクリル系粘着剤。

揮発成分濃度B (ppm)

$$= \text{揮発成分量 } Y (\mu\text{g}) / \text{加熱前の粘着剤重量 } Z (\text{g}) \quad (2)$$

ただし、式(2)中、揮発成分量Yはn-ヘキサデカン換算量を表す。

15 3. 分子量600以下の成分の含有量が13重量%以下である粘着付与剤を含有することを特徴とする請求の範囲第1又は2項記載のアクリル系粘着剤。

4. 請求の範囲第1、2又は3項記載のアクリル系粘着剤からなる粘着層を有する粘着テープであって、

20 90℃、30分間加熱したときに、下記式(3)により算出される揮発成分濃度Cが300ppm以下であることを特徴とする粘着テープ。

揮発成分濃度C (ppm)

$$= \text{揮発成分量 } P (\mu\text{g}) / \text{加熱前の粘着テープ重量 } R (\text{g}) \quad (3)$$

ただし、式(3)中、揮発成分量Pはトルエン換算量を表す。

25

5. 請求の範囲第1、2又は3項記載のアクリル系粘着剤からなる粘着層を有する粘着テープであって、

120℃、30分間加熱したときに、下記式(4)により算出される揮発成分濃

度Dが400ppm以下であることを特徴とする粘着テープ。

揮発成分濃度D (ppm)

$$= \text{揮発成分量 } Q (\mu g) / \text{加熱前の粘着テープ重量 } R (g) \quad (4)$$

ただし、式(4)中、揮発成分量Qはn-ヘキサデカン換算量を表す。

5

6. 請求の範囲第4又は5項記載の粘着テープを用いてなることを特徴とする車両用エアコンディショナーユニット。

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Publication No.

PCT/JP03/04311

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl.⁷ C09J133/00, 133/02, 133/04, 133/18, 7/02

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl.⁷ C09J133/00, 133/02, 133/04, 133/18, 7/02

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho	1922-1996	Toroku Jitsuyo Shinan Koho	1994-2003
Kokai Jitsuyo Shinan Koho	1971-2003	Jitsuyo Shinan Toroku Koho	1996-2003

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	US 5772851 A (BASF AG.),	1-6
Y	30 June, 1998 (30.06.98), Claims; column 1, line 4 to column 2, line 35 & AU 7905294 A & CA 2136584 A & DE 4340136 A1 & EP 655465 A1 & JP 7-196726 A	1-6
X	JP 10-226775 A (Showa Denko Kabushiki Kaisha), 25 August, 1998 (25.08.98), Claims; Par. Nos. [0027] to [0028] (Family: none)	1-6
Y	JP 8-41436 A (Sekisui Chemical Co., Ltd.), 13 February, 1996 (13.02.96), Claims (Family: none)	1-6

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier document but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 June, 2003 (03.06.03)Date of mailing of the international search report
17 June, 2003 (17.06.03)Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No.

PCT/JP03/04311

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
X	JP 2002-69411 A (Nitto Denko Corp.), 08 March, 2002 (08.03.02), Claims; Par. Nos. [0036] to [0037] (Family: none)	1-6
X	JP 9-194798 A (Japan Synthetic Rubber Co., Ltd.), 29 July, 1997 (29.07.97), Claims; Par. Nos. [0056] to [0057] (Family: none)	1-6

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09J133/00, 133/02, 133/04, 133/18, 7/02

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int.Cl⁷ C09J133/00, 133/02, 133/04, 133/18, 7/02

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年

日本国公開実用新案公報 1971-2003年

日本国登録実用新案公報 1994-2003年

日本国実用新案登録公報 1996-2003年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X Y	US 5772851 A (BASF aktiengesellschaft) 1998.06.30 Claims column1 line4-column2 line35 & AU 7905294 A & CA 2136584 A & DE 4340136 A1 & EP 655465 A1 & JP 7-196726 A	1-6 1-6
X	JP 10-226775 A (昭和電工株式会社) 1998.08.25 特許請求の範囲、【0027】-【0028】 (ファミリーなし)	1-6
Y	JP 8-41436 A (積水化学工業株式会社) 1996.02.13 特許請求の範囲 (ファミリーなし)	1-6

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03.06.03

国際調査報告の発送日

17.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/J P)

郵便番号100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

山田 泰之

4V

8720

電話番号 03-3581-1101 内線 3483

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
X	JP 2002-69411 A (日東電工株式会社) 2002.03.08 特許請求の範囲, 【0036】 - 【0037】 (ファミリーなし)	1-6
X	JP 9-194798 A (日本合成ゴム株式会社) 1997.07.29 特許請求の範囲, 【0056】 - 【0057】 (ファミリーなし)	1-6